

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 22/20, 22/42, 22/47	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/34995 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. November 1996 (07.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01786 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. April 1996 (29.04.96) (30) Prioritätsdaten: 195 16 765.1 6. Mai 1995 (06.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHM, Peter [DE/DE]; Clarenbachweg 3, D-40724 Hilden (DE). JOPPEN, Melanie [DE/DE]; Ziegelweg 2, D-41372 Niederkrüchten (DE). SEI- DEL, Reinhard [DE/DE]; Treptower Strasse 11, D-40789 Monheim (DE). KÜPPER, Stefan [DE/DE]; Klotzstrasse 23, D-40721 Hilden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: CHROMIUM- AND FLUORIDE-FREE TREATMENT OF METALLIC SURFACES (54) Bezeichnung: CHROM- UND FLUORIDFREIE BEHANDLUNG VON METALLOBERFLÄCHEN (57) Abstract <p>A chromium- and fluoride-free, single stage process for generating conversion coating layers on zinc or aluminium surfaces is disclosed. The surfaces are treated with an acid solution (pH 0.5 to 2.5) that contains 0.03 to 3 g/l of an organic film-forming agent, 0.1 to 6 g/l aluminium ions as a water-soluble complex with chelating carboxylic acids and 0.5 to 20 g/l phosphoric acid.</p> (57) Zusammenfassung <p>Chrom- und fluoridfreies Einstufenverfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Zink oder Aluminium durch Behandlung mit einer sauren Lösung (pH 0,5 bis 2,5), die 0,03 bis 3 g/l eines organischen Filmbildners, 0,1 bis 6 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit chelatbildenden Carbonsäuren und 0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Chrom- und fluoridfreie Behandlung von Metalloberflächen"

Die Erfindung betrifft ein ökologisch vorteilhaftes Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen aus Aluminium, Zink sowie deren Legierungen durch Erzeugen einer chemischen Konversionsschicht. Der ökologische Vorteil beruht darauf, daß das Verfahren ohne Verwendung der toxikologisch und ökologisch bedenklichen Elemente Chrom und Fluor arbeitet. Zum ökologischen Vorteil trägt weiterhin bei, daß das Verfahren auch als sogenanntes "no-rinse-Verfahren" angewandt werden kann, so daß keine mit Komponenten der Behandlungslösung verunreinigten Spülwässer anfallen.

Zur Erzeugung korrosionsschützender Überzüge bzw. Zwischenschichten vor einer nachfolgenden Lackierung auf Oberflächen aus Aluminium und Zink sowie deren Legierungen sind chromhaltige Verfahren noch weit verbreitet. Wegen der von Chrom, insbesondere in seiner sechswertigen Oxidationsstufe, ausgehenden Gesundheitsgefahren wird intensiv nach chemischen Konversionsverfahren gesucht, die ohne die Verwendung von Chrom auskommen und dennoch eine der Chromatierung vergleichbare Korrosionsschutzwirkung entfalten. In der Literatur sind eine Reihe solcher Verfahren beschrieben, die teilweise auch bereits technisch eingesetzt werden. Gute Korrosionsschutzwirkung erzielt man beispielsweise mit Verfahren, bei denen filmbildende wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Polymere zusammen mit Fluorsäuren von Titan oder Zirkon eingesetzt werden.

Die US-A-5 129 967 und US-A-4 921 552 offenbaren Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wäßriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , und
- c) einer Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u.a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO_2 , enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6 - 8 liegt.

US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

kombiniert wird. Der Aluminium/Zirkon-Komplex enthält organische Alkohol- oder Carbonsäureliganden und vorzugsweise Chlorliganden. Da Halogenidionen jedoch insbesondere auf Aluminium als "Korrosionsstarter" bekannt sind, ist für ein solches System keine optimale Korrosionsschutzwirkung zu erwarten. Die gemäß Ausführungsbeispiel erzielte Korrosionsschutzwirkung im lackierten Zustand von 250 Stunden im Salzsprühtest wird für Anwendungen im Außenarchitekturbereich als nicht ausreichend angesehen.

Die EP-A-178 020 beschreibt ein zweistufiges Behandlungsverfahren für Aluminiumoberflächen, bei dem in der ersten Behandlungsstufe eine wäßrige saure Lösung zum Einsatz kommt, die a) Hafnium-, Zirkon- und/oder Titanionen, vorzugsweise in Mengen von 4 bis 100 ppm, b) Phosphationen, vorzugsweise 10 bis 200 ppm, c) Fluoridionen, vorzugsweise 4 bis 100 ppm, d) lösliche Tanninverbindungen, vorzugsweise 25 bis 500 ppm und e) Komplexverbindungen enthält. In einer nachfolgenden Behandlungsstufe wird mit einer wäßrigen Lösung eines Poly(vinylphenols) nachbehandelt. Die unter e) genannten Komplexverbindungen werden näher dahingehend beschrieben, daß sie konventioneller Art sein können, sofern sie mit den anderen Badbestandteilen verträglich sind. Beispiele sind Ethylendiamintetraessigsäure, Alkaligluconate, Alkalitratrat und dergleichen. Sie werden in einer Menge angewendet, daß eine schädliche Ausfällung von Aluminium im Behandlungsbad unterdrückt wird. Auch dieses Behandlungsverfahren ist demnach trotz des Einsatzes von Komplexbildnern nicht frei von Fluorid und außerdem zweistufig und damit technisch aufwendig.

Die Erfindung stellt sich demgegenüber die Aufgabe, eine möglichst einfach und umweltfreundlich zu applizierende Behandlungslösung für die Konversionsbehandlung von Oberflächen aus Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen bereitzustellen, die frei ist sowohl von Chrom als auch von Fluorid.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein chrom- und fluoridfreies Einstufenverfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen aus Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit einer phosphorsauren wäßrigen Lösung, die ein filmbildendes organisches Polymer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1 \times 10^{-5}$ bis $5,3 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b) $1,1 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wäßriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-% H_2ZrF_6 und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C₁₋₄alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymers verwendet.

Die DE-A-43 17 217 beschreibt ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten, permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, bei dem man die Oberflächen mit sauren wäßrigen Behandlungslösungen in Kontakt bringt, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluoro-Anionen von insgesamt zwischen 100 und 4000, vorzugsweise 200 bis 2000, mg/l enthalten und einen pH-Wert zwischen 0,3 und 3,5, vorzugsweise zwischen 1 und 3, aufweisen. Dabei können die Behandlungslösungen zusätzlich Polymere vom Typ der Polyacrylate und/oder der Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen in Konzentrationen unter 500 mg/l, vorzugsweise unter 200 mg/l enthalten. Phosphorsäure ist ein weiterer fakultativer Bestandteil dieser Bäder.

Den vorstehend genannten Verfahren ist der ökologische Nachteil gemeinsam, mit fluorhaltigen Behandlungsbädern zu arbeiten, so daß fluorhaltige Spülwässer anfallen, die aufwendig und unter Anfall von zu deponierenden Schlämmen entgiftet werden müssen. Durch die No-Rinse-Technologie wird dieses Problem zwar deutlich verringert, jedoch fallen bei einer erforderlichen Anlagenreinigung ebenfalls mit Fluor belastete Spülwässer an.

Die WO 92/08822 lehrt ein chrom- und fluoridfreies Verfahren, bei dem ein filmbildendes organisches Polymer mit einem Alumino/Zirkonat-Komplex

0,03 bis 3 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners,
0,1 bis 6 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren und

0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure

enthält und einen pH-Wert im Bereich 0,5 bis 2,5 aufweist.

Der organische Filmbildner ist zweckmäßigerweise ein synthetisches Polymeres mit einem hinreichenden Gehalt an freien Carboxylgruppen, die seine Wasserlöslichkeit bzw. homogene Dispergierbarkeit in Wasser im verfahrensgemäßen pH-Wertbereich sicherstellen. Geeignet sind insbesondere Polymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die gegebenenfalls auch beschränkte Mengen an Copolymeren sowie den entsprechenden Estern, Nitrilen und/ oder Amiden enthalten können. Bevorzugte organische Filmbildner sind klar lösliche Polyacrylsäuren, die insbesondere im pH-Bereich der wäßrigen Behandlungsbäder ihre Klarlöslichkeit behalten. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Polyacrylsäuren eines nicht zu hohen Molekulargewichtes, beispielsweise solche mit Molekulargewichten von 20 000 bis etwa 150 000, vorzugsweise von 40 000 bis etwa 100 000.

Das Einstellen des sauren pH-Wertes der Behandlungslösung, der vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 1,5 liegt, kann erforderlichenfalls vorteilhafterweise mit Phosphorsäure und/oder Salpetersäure erfolgen, so daß die Behandlungslösung zusätzlich Salpetersäure enthalten kann. Das Merkmal, daß die erfindungsgemäße Behandlungslösung 0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure enthält, ist dabei so zu verstehen, daß diese Säuremenge als solche zugesetzt wurde bzw. daß der analytisch bestimmbare Phosphatgehalt als Phosphorsäure berechnet wird. Da der pK_s -Wert der Phosphorsäure für die erste Protolysestufe bei 1,96 liegt, wird die Phosphorsäure je nach konkret eingestelltem pH-Wert teilweise als H_3PO_4 oder als $H_2PO_4^-$ vorliegen.

Weiterhin werden aus korrosionschemischen Gründen solche Behandlungslösungen bevorzugt, die nicht nur bedingungsgemäß frei sind von Fluorid, sondern überhaupt frei sind von halogenhaltigen Säuren oder Salzen.

Vorzugsweise enthält die Behandlungslösung 0,05 bis 2 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners und/oder 0,2 bis 4 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren. Die als Komplexbildner für die erfindungsgemäß gegenwärtigen Aluminiumionen geeigneten Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren sind vorzugsweise ausgewählt aus Oxalsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure und/oder Gluconsäure, wobei Oxalsäure, Citronensäure und/oder Gluconsäure bevorzugt sind. Der Gehalt an Phosphorsäure liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 15 g/l.

Zusätze von sechswertigem Wolfram zu der Behandlungslösung können sich günstig auf den erzielten Korrosionsschutz auswirken. Dabei setzt man das sechswertige Wolfram in Konzentrationen von 1 bis 6 g/l ein, vorzugsweise in Form von Silicowolframsäure oder deren Salze.

Bevorzugterweise liegt die Temperatur der Behandlungslösung im Bereich von etwa 15 bis etwa 50 °C. Die Behandlung kann durch Eintauchen in die Lösung oder durch Besprühen mit der Lösung erfolgen, wobei die Lösung nach einer Einwirkungszeit von 3 bis 60 Sekunden mit Wasser abgespült werden kann. Um den Anfall von belastetem Spülwasser zu reduzieren, wird das Verfahren jedoch vorzugsweise als "no-rinse-Verfahren" durchgeführt, wobei auf das Abspülen der Behandlungslösung verzichtet wird. Ein solches Verfahren setzt man vorzugsweise bei der Behandlung laufender Metallbänder ein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine konventionell gereinigte und gespülte Metalloberfläche nach Spülen mit vollentsalztem Wasser und Trocknung und/oder nach Abquetschen des Wasserfilmes in an sich beliebiger Weise mit der wäßrigen Behandlungslösung derart benetzt, daß zweckmäßigerweise pro Quadratmeter der Fläche etwa 3 bis 10 ml, vorzugsweise etwa 4 bis 8 ml der wäßrigen Behandlungslösung aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösungen können auf die vorgereinigten Metallbänder in jeder Applikationsart aufgebracht werden, die geeignet ist, einen gleichmäßigen definierten Flüssigfilm in den angegebenen Mengenbereichen auf der Metalloberfläche zu erzeugen. Bewährt haben sich insbesondere das Walzenauftragsverfahren mit zwei oder drei Walzen ("Chemcoater"), aber auch ein Benetzen des Bandes durch Sprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen des überschüssigen Flüssigkeitsfilmes durch beispielsweise Kunststoff-beschichtete Egalisierwalzen oder regelbare Luftrake ist anwendbar. Die Temperatur der Behandlungslösung kann zwischen 15 und 50 °C liegen. Vorzugsweise wählt man die Temperatur zwischen 20 und 35 °C.

Man läßt den aufgetragenen Flüssigfilm für eine Reaktionsdauer von etwa 1 bis 40 Sekunden auf die Metalloberfläche einwirken, woraufhin der Film getrocknet und bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt wird. Die Verfahrensstufen des Einwirkens auf die Metalloberfläche und der Trocknung können allerdings auch zusammengefaßt werden. Nach dem Trocknen verbleibt auf der Metalloberfläche ein verformungsfähiger wasserunlöslicher Feststofffilm mit einer flächenbezogenen Masse von etwa 5 bis 1 000 mg/m², vorzugsweise von etwa 100 bis 450 mg/m². Die Trocknung und/ oder die thermische Behandlung des aufgetragenen Flüssigkeitsfilms bzw. der damit aufgetragenen Chemikalien kann im Temperaturbereich von etwa 50 bis 125 °C erfolgen, wobei der Bereich zwischen 50 und 80 °C bevorzugt ist.

Für die reinigende Vorbehandlung der erfindungsgemäß zu benetzenden Metalloberflächen sind sowohl saure wie alkalische Reiniger geeignet. Die mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösung erzielten Schichten liefern ein gleichmäßiges Finish ohne Verfärbungen des Grundmaterials. Sie erfüllen in Kombination mit nachfolgend aufgetragenen geeigneten organischen Beschichtungen die Forderungen insbesondere für den Sektor der Außenarchitekturanwendungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Anwendung auf Oberflächen aus Aluminium oder Zink sowie jeweils deren Legierungen geeignet und ist besonders für Aluminium und seine Legierungen konzipiert. Insbesondere ist es als Vorbehandlung zum Vermeiden der sogenannten Filiformkorrosion auf Aluminium geeignet. Im Vergleich zur bisher auf diesem Anwendungsgebiet verbreitet eingesetzten Chromatierung ist es

ökologisch wesentlich günstiger zu bewerten. Gegenüber einer zur Verhinderung von Filiiformkorrosion ebenfalls möglichen Dünnschichtanodisierung zeichnet es sich durch vereinfachte Verfahrensführung und durch einen verringerten Energiebedarf aus.

Die Erfindung betrifft weiterhin die für dieses Verfahren geeigneten wäßrigen Konzentrate der Behandlungslösungen. Vorteilhafterweise stellt man die Konzentrate so ein, daß sie zur Anwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit 2 bis 100 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat verdünnt werden. Dabei kann es erforderlich sein, den pH-Wert der Behandlungslösung mit Phosphor- oder Salpetersäure auf den erfindungsgemäßen Bereich einzustellen.

Beispiele

Substrat: Bleche aus Al-Legierung AlMgSi1, 100 x 200 x 0,8 mm

Innerhalb der üblichen Prozeßfolge für "No-Rinse-Produkte" mit den Stufen

1. Reinigung und Entfettung

Verwendung von tensidhaltigen alkalischen oder sauren Reinigungsmitteln (z.b. RIDOLINER[®] C 72 oder RIDOLINER[®] 124/120 E) im Spritzverfahren bei einer Behandlungstemperatur von 50-65 °C und Behandlungszeiten von 8 - 20 s.

2. Spülen mit Betriebswasser

3. Dekapieren mit Phosphorsäure,
80 g/l, 60 °C, 2 min.

4. Spülen mit Betriebswasser

5. Spülen mit VE-Wasser

6. Trocknung

7. Applikation der Vorbehandlung in der "No-Rinse-Technologie"

Laborapplikation mit einer "Lackschleuder" (Fa. Lau) mittels Zentrifugalkraft; 15 Sekunden schleudern mit 550 Umdrehungen/Minute, Badtemperatur 30 °C.

Konzentratzusammensetzung siehe Tab. 1, 3 und 4. pH-Wert der Bäder 0,9, soweit nicht anders angegeben.

8. Trocknung: Umlufttrockenschrank, 80 °C, 10 min.

9. Lackierung

erfolgte die eigentliche Oberflächenvorbehandlung gemäß Pkt. 7 mit Varianten in den nachfolgenden Tabellen 1, 3 und 4.

Die Tabelle 1 enthält die Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Konzentraten für Behandlungslösungen sowie Vergleichskonzentrate nach dem Stand der Technik. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsteilen bezüglich der Stammlösungen der Einzelkomponenten gegeben. Zur Herstellung der anwendungsfertigen Behandlungslösungen wurde jeweils ein Gewichtsteil dieser Konzentrate mit vier Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser versetzt. Tabelle 3 enthält weitere Beispiele für Konzentrate zum Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1 : 4. Tabelle 4 enthält Beispiele für Konzentrate, die in unterschiedlichen Verhältnissen mit Wasser verdünnt wurden, sowie teilweise die sich beim Verdünnen ergebenden pH-Werte.

Als Polymerlösung wurde die Polyacrylsäurelösung Prima[®] A1 der Firma Rohm & Haas mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% verwendet.

Lösungen von Aluminiumoxalat, Aluminiumcitrat, Aluminiumgluconat und Aluminiumlactat wurden hergestellt, indem in Lösungen der entsprechenden Carbonsäuren in vollentsalztem Wasser bei 60 bis 90 °C stöchiometrische Mengen Aluminium in Form von Aluminiumhydroxid-Gel (Alugel[®], 16,3 %ig an Al₂O₃, Firma Giulini) aufgelöst wurde. Die Konzentrationen der Lösungen wurden so eingestellt, daß die Gluconatlösung 1,8 Gew.-% Al, die Oxalat- und Lactatlösungen 3,1 Gew.-% Al und die Citratlösung 3,4 Gew.-% Al enthielten.

Eine Silicowolframatlösung wurde hergestellt, indem 80 g Na₂WO₄·2H₂O in 160 g vollentsalztem Wasser gelöst wurden. Zur Wolframatlösung wurden 10,4 g Na₂SiO₃·5H₂O gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur aufgelöst. Diese Stammlösung enthielt 17,8 Gew.-% Wolfram.

Zur Herstellung der Konzentrate der Behandlungslösungen wurden die in den Tabellen angegebenen Gewichtsteile der Stammlösungen in der dort angegebenen Reihenfolge miteinander vermischt. Die Vergleichslösungen V1 und V2 sind chromfreie, jedoch fluoridhaltige Konzentrate gemäß dem Stand der Technik.

Zum Einsatz als Vorbehandlungslösung in der vorstehend beschriebenen Prozeßfolge wurden die Konzentrate der Tabelle 1 mit Wasser in Gewichtsverhältnis 1 : 4 verdünnt und der pH-Wert erforderlichenfalls mit Phosphorsäure auf 0,9 eingestellt. Die gemäß Prozeßschema vorbehandelten Bleche wurden anschließend lackiert und unterschiedlichen Korrosionsprüfungen unterzogen.

Für die Durchführung der Filiform-Korrosionsprüfung gemäß der deutschen Norm DIN 65472 vom Dezember 1989 wurden die Prüfbleche mit einem Pulverlack (Polyester-Pulverlack PE 200, Fa. Herberts) mit einer Schichtdicke von 60 µm überzogen. Der Lack wurde für 10 Minuten bei 180 °C eingebrannt. Mit einem Ritzwerkzeug wurden 2 bis in das Metall reichende, 50 mm lange Ritzspuren auf den Probenplatten angebracht, wobei die eine Ritzspur parallel zur Längsachse, die zweite quer zur Längsachse ausgeführt wurde. Zum Impfen der Probeplatten mit Salzsäure wurde ein verschließbares Gefäß mit etwa 20 ml Salzsäure (32 bis 34 %ig) je Liter Gefäßvolumen gefüllt und nach dem Füllen eine Stunde verschlossen stehen gelassen. Danach wurden die Probeplatten waagerecht mit der eingeritzten Beschichtung nach unten so in das Gefäß eingeführt, daß der Abstand zwischen Salzsäureoberfläche und Beschichtung etwa 100 mm betrug. Nach einer Verweildauer von einer Stunde wurden die so behandelten Probeplatten in einem Klimaschrank bei 40 °C und 82 % relativer Luftfeuchte für 6 Wochen gelagert.

Das Ausmaß der Filiform-Korrosion wird durch einen Kennbuchstaben m für die Anzahl der Filiform-Fäden je Ritzspur und einen weiteren Kennbuchstaben l für die Länge der Fäden angegeben. Kennzahlen für m wurden durch Vergleich mit den Abbildungen der DIN 65472 zugeteilt. Je höher die Kennzahl, desto dichter liegen die Fäden. Die Kennzahl für l wurde durch Ausmessung der Fadenlänge zugewiesen. Dabei gilt

- 11: Fadenlänge bis 1,0 mm
- 12: Fadenlänge bis 1,5 mm
- 13: Fadenlänge bis 2,0 mm
- 14: Fadenlänge bis 3,0 mm
- 15: Fadenlänge über 3,0 mm.

Weiterhin wurde ein essigsaurer Salzsprühtest gemäß der Deutschen Norm DIN 50021 vom Juni 1988 durchgeführt. Hierzu wurden die vorbehandelten Bleche zunächst mit einem Primer (CC-Polyesterprimer der Fa. BASF, eingebrannt für 40 Sekunden bei 216 °C) und anschließend mit einem Decklack (Unitecta DL, weiß, eingebrannt für 40 Sekunden bei 241 °C) beschichtet. Die Schichtdicke lag zwischen 20 und 25 µm. Die beschichteten Bleche wurden mit einem Prüfschnitt versehen und für 42 Tage gemäß DIN 50021 ESS korrosiv belastet. Danach erfolgte eine Begutachtung der Flächen, deren Ergebnisse durch die Kennzahlen m und g ausgedrückt wurden. Dabei steht die Kennzahl m für die Anzahl der Blasen, die Kennzahl g für die Größe der Blasen. Die Zuordnung der Kennzahlen erfolgte durch Vergleich mit den Abbildungen der DIN 53209 (Entwurf vom Mai 1990, Deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 4628-2). Die Kennzahlen können Werte von 0 bis 5 annehmen, wobei höhere Werte jeweils stärkere Blasenprägung bedeuten. Zusätzlich erfolgte eine Meßung der Lackunterwanderung am Einschnitt, ausgedrückt in mm.

Die Ergebnisse der Korrosionsprüfungen sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 1: Konzentrate von Behandlungslösungen, die beim Verdünnen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 4 und pH-Einstellung anwendungsfertige Behandlungslösungen ergeben. Zusammensetzung in Gew.-Teilen bezüglich der Stammlösung

	V1	V2	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4
Vollentsalztes Wasser	73,2	75,9	49,5	54,4	19,2	78,7
Primal Al-Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
H ₂ ZrF ₆ 45 %ig	19,8					
H ₂ TiF ₆ 50 %ig		17,8				
Al-oxalat-Lösung			44,2			
Al-citrat-Lösung				39,3		
Al-gluconat-Lösung					74,5	
Al-lactat-Lösung						15,0
Silicowolframatlösung						

Tabelle 1: Fortsetzung

	Bsp.5	Bsp.6	Bsp.7	Bsp.8	Bsp.9
Vollentsalztes Wasser	41,9	46,8	53,4	38,7	68,7
Primal Al-Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
H ₂ ZrF ₆ 45 %ig					
H ₂ TiF ₆ 50 %ig					
Al-oxalat-Lösung	44,2				
Al-citrat-Lösung		39,3	39,3	55	25
Al-gluconat-Lösung					
Al-lactat-Lösung					
Silicowolframatlösung	7,6	7,6			

Tabelle 2: Korrosionsschutzergebnisse nach Lackierung

Vorbehand- lungslö- sung	Filiform-Korrosionsprüfung nach DIN 65 472, Prüfdauer 6 Wochen (Doppelprüfung)				Essigsaurer Salzsprüh- test ¹⁾ nach DIN 50021 ESS Prüfdauer 6 Wochen	
	Ritz waagrecht		Ritz senkrecht		Fläche (DIN 53209)	Schnitt (DIN 53167), mm
V1	m1	15	m1	13	m0/g0	0 MB
	m1	14	m1	15		
V2	m1	13	m1	14	m0/g0	0
	m1	14	m1	15		
Beisp.1	m2	15	m2	15	m0/g0	0
	m2	15	m2	15		
Beisp.2	m1	13	m1	14	m0/g0	0 MB
	m1	14	m1	15		
Beisp.3	m1	13	m1	14	m0/g0	0 MB
	m1	14	m1	15		
Beisp.4	m2	14	m2	15	m0/g0	0,5
	m1	14	m2	15		
Beisp.5	m1	15	m1	15	m0/g0	0
	m1	15	m1	15		
Beisp.6	m1	15	m1	15	m0/g0	0 MB
	m1	15	m1	15		
Beisp.7	m1	13	m1	14	m0/g0	0
	m1	14	m1	15		
Beisp.8	m1	13	m1	15	m0/g0	0 MB
	m1	14	m1	15		
Beisp.9	m1	14	m1	15	m0/g0	1,5 MB
	m1	15	m1	15		

1) MB = Bildung von Mikroblasen

Tabelle 3: Weitere Beispiele für Konzentrate, die beim Verdünnen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 4 und pH-Einstellung auf 0,9 mit Phosphorsäure erfindungsgemäße Behandlungslösungen ergeben. Zusammensetzung in Gewichtsteilen

	Bsp.10	Bsp.11	Bsp.12
Vollentsalztes Wasser	34,3	40,9	33,3
Primal Al-Lösung	1,0	2,0	2,0
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3
Al-oxalat-Lösung (18 %)	44,2	44,2	44,2
Silicowolframatlösung (23,5 %ig)	15,2	7,6	15,2

Die mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 4 verdünnten Konzentrate sind auch ohne pH-Werteinstellung als Behandlungslösungen einsetzbar. Ihre pH-Werte betragen:

Bsp.10: pH 1,8
 Bsp.11: pH 1,5
 Bsp.12: pH 1,8.

Tabelle 4: Beispiele für Konzentrate, die beim Verdünnen mit Wasser in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen anwendungsfertige Behandlungslösungen mit unterschiedlichem pH-Wert ergeben. Zusammensetzung in Gewichtsteilen

	Bsp.13	Bsp.14	Bsp.15	Bsp.16	Bsp.17
Vollentsalztes Wasser	19,2	19,2	19,2	19,2	41,9
Primal Al-Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Al-gluconat-Lösung (20,5 %)	74,5	74,5	74,5	74,5	
Al-oxalat-Lösung (18 %)					44,2
Silicowolframat-lösung (23,5%ig)					7,6
Verdünnung mit Wasser auf Vol.-%	20	10	5	2,5	20
pH der Behandlungslösung					1,6

Tabelle 4 Fortsetzung

	Bsp.18	Bsp.19	Bsp.20	Bsp.21
Vollentsalztes Wasser	41,9	41,9	41,9	41,9
Primal Al- Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3
Al-gluconat- Lösung (20,5 %)				
Al-oxalat- Lösung (18 %)	44,2	44,2	44,2	44,2
Silicowolframat- lösung (23,5%ig)	7,6	7,6	7,6	7,6
Verdünnung mit Wasser auf Vol.-%	10	7,5	5	2,5
pH der Behand- lungslösung	1,8	2,0	2,1	2,3

Patentansprüche

1. Chrom- und fluoridfreies Einstufenverfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen aus Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit einer phosphorsauren wäßrigen Lösung, die ein filmbildendes organisches Polymer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung

0,03 bis 3 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners,

0,1 bis 6 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren und

0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure

enthält und einen pH-Wert im Bereich 0,5 bis 2,5 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung

0,05 bis 2 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners und/oder

0,2 bis 4 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren und/oder

1 bis 15 g/l Phosphorsäure-
enthält.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein carboxylgruppenhaltiges Polymer, insbesondere ein Homo- und/oder Copolymerisat von Acryl- und/oder Methacrylsäure ist und eine mittlere Molmasse zwischen 20 000 und 150 000 aufweist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich Salpetersäure enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung frei ist von halogenhaltigen Säuren oder Salzen.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren ausgewählt sind aus Oxalsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure und/oder Gluconsäure.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung außerdem 1 bis 6 g/l sechswertiges Wolfram enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Temperatur im Bereich 15 bis 50 °C aufweist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung mit einer Flüssigfilmauflage von 3 bis 10 ml/m² auf die Oberfläche laufender Bänder aufträgt und ohne Zwischenspülung bei einer Temperatur im Bereich 50 bis 125 °C eintrocknet.
10. WäBriges Konzentrat, das durch Verdünnen mit 2 bis 100 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat die anwendungsfertige Behandlungslösung zur Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 ergibt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 96/01786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C22/20 C23C22/42 C23C22/47

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 247 344 (TSUDA SEIZO ET AL) 27 January 1981 see claim 1; table 3	1
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 16, 15 October 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127653z, HIRAISHI K.: "Conversion coating solution for aluminum and its alloys" page 268; XP002010906 see abstract & JP,A,54 056 039 (HIRAISHI) 4 May 1979 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 1996

Date of mailing of the international search report

02.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01786

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 015 020 (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (DE)) 3 September 1980 see claims 1,3,6; example 1 ---	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 339 (C-624), 31 July 1989 & JP,A,01 116085 (KAWASAKI STEEL CORP), 9 May 1989, see abstract ---	
A	WO,A,92 08822 (OAKITE LTD) 29 May 1992 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

onal Application No

PCT/EP 96/01786

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4247344	27-01-81	JP-C- 1064104	22-09-81
		JP-A- 52047534	15-04-77
		JP-B- 56005313	04-02-81
		JP-A- 52047535	15-04-77

EP-A-0015020	03-09-80	DE-A- 2905535	04-09-80
		CA-A- 1133362	12-10-82
		GB-A, B 2041987	17-09-80
		JP-C- 1253920	12-03-85
		JP-A- 55131176	11-10-80
		JP-B- 59031593	02-08-84
		US-A- 4264378	28-04-81

WO-A-9208822	29-05-92	AU-B- 8871391	11-06-92
		CA-A- 2095810	11-05-92
		EP-A- 0556250	25-08-93
		ZA-A- 9108867	10-05-93

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01786

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C22/20 C23C22/42 C23C22/47

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 247 344 (TSUDA SEIZO ET AL) 27.Januar 1981 siehe Anspruch 1; Tabelle 3	1
A	CHROMATICS, vol. 91, no. 16, 15.Oktober 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127653z, HIRAISHI K.: "Conversion coating solution for aluminum and its alloys" Seite 268; XP002010906 siehe Zusammenfassung & JP,A,54 056 039 (HIRAISHI) 4.Mai 1979	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14.August 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02.09.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 015 020 (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (DE)) 3.September 1980 siehe Ansprüche 1,3,6; Beispiel 1 ---	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 339 (C-624), 31.Juli 1989 & JP,A,01 116085 (KAWASAKI STEEL CORP), 9.Mai 1989, siehe Zusammenfassung ---	
A	WO,A,92 08822 (OAKITE LTD) 29.Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01786

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4247344	27-01-81	JP-C- 1064104	22-09-81
		JP-A- 52047534	15-04-77
		JP-B- 56005313	04-02-81
		JP-A- 52047535	15-04-77

EP-A-0015020	03-09-80	DE-A- 2905535	04-09-80
		CA-A- 1133362	12-10-82
		GB-A,B 2041987	17-09-80
		JP-C- 1253920	12-03-85
		JP-A- 55131176	11-10-80
		JP-B- 59031593	02-08-84
		US-A- 4264378	28-04-81

WO-A-9208822	29-05-92	AU-B- 8871391	11-06-92
		CA-A- 2095810	11-05-92
		EP-A- 0556250	25-08-93
		ZA-A- 9108867	10-05-93
